

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338304
(P2002-338304A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	フィート (参考)
C 0 3 C	17/28	C 0 3 C	17/28
	17/25		17/25
G 0 2 B	3/00	G 0 2 B	3/00

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-45589 (P2002-45589)
(22) 出願日 平成14年2月22日 (2002. 2. 22)
(31) 優先権主張番号 特願2001-55431 (P2001-55431)
(32) 優先日 平成13年2月28日 (2001. 2. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004008
日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
(71) 出願人 592195919
南 努
大阪府大阪狭山市大野台二丁目7番1号
(72) 発明者 南 努
大阪府大阪狭山市大野台2-7-1
(72) 発明者 辰巳 彰 昌弘
大阪府堺市大美野128-18
(74) 代理人 100069084
弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 所定表面形状を有する物品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い屈折率、すぐれた耐熱性、高い膜硬度、およびすぐれた転写性を有するゲル化膜が基材表面に被覆された、所定表面形状を有する物品を提供する。

【解決手段】 ソルゲル材料を基材と成形型との間に密着させて膜状に配置し、ついで加熱して、転写表面を有するゲル化膜が基材表面に被覆された物品の製造方法において、前記ソルゲル材料がM_xで表される金属化合物、その加水分解物またはその加水分解縮重合物、およびR_yM_zで表される金属化合物、その加水分解物またはその加水分解縮重合物を含有しており、M_xおよびM_zの少なくとも一方はTi, Zr, Al, Ge, SnまたはSbの金属原子であり、そして上記金属原子はM_xおよびM_zの総数の少なくとも10%の個数を占める。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソルゲル材料を基材と成形型との間に密着させて膜状に配置しついで加熱して前記成形型の成形表面形状を反転させた形状の表面を有するゲル化膜で基材表面が被覆されている、所定表面形状を有する物品の製造方法において、前記ソルゲル材料が、(A)下記式(1)で表される金属化合物、その加水分解物およびその加水分解縮重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物、



ここで M^n はSi, Ti, Zr, Al, Ge, SnまたはSbであり、Xはアルコキシ基またはハロゲン原子でありそしてmは M^n がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合は4であり、 M^n がAlまたはSbである場合は3である、および(B)下記式(2)で表される金属化合物、その加水分解物およびその加水分解縮重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物、



ここで R^n はアリール基、置換アリール基またはベンジル基であり、 M^n はSi, Ti, Zr, Al, Ge, SnまたはSbであり、Yはアルコキシ基またはハロゲン原子でありそしてnは M^n がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合は3であり、 M^n がAlまたはSbである場合は2である、を含有しており、ここにおいて、 M^n および M^n の少なくとも一方はTi, Zr, Al, Ge, SnおよびSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の特定期金属原子であり、そして前記ソルゲル材料中の上記特定期金属原子は前記ソルゲル材料中の M^n および M^n の合計の少なくとも10原子%を占めることを特徴とする所定表面形状を有する物品の製造方法。

【請求項2】 前記ソルゲル材料が、前記(A)成分および前記(B)成分の合計に対して、5~50モル%の(A)成分および50~85モル%の(B)成分を含む請求項1記載の所定表面形状を有する物品の製造方法。

【請求項3】 前記ソルゲル材料が、前記(A)成分および前記(B)成分の合計に対して、20~50モル%の(A)成分および50~80モル%の(B)成分を含む請求項1または2記載の所定表面形状を有する物品の製造方法。

【請求項4】 前記式(2)中の R^n はフェニル基またはベンジル基である請求項1~3のいずれか1項に記載の所定表面形状を有する物品の製造方法。

【請求項5】 前記(A)成分はテトラブトキシシタタン、テトラブトキシジルコニウム、トリブトキシアルミニウム(III)、テトラブトキシゲルマニウム、テトラブトキシ錫またはテトラブトキシアンチモンでありそして前記(B)成分はフェニルトリエトキシシランまたは置換フェニルトリエトキシシランである請求項1~3のいずれか1項に記載の所定表面形状を有する物品の製造方法。

(2)

特開2002-338304

2

【請求項6】 基材およびその表面上に形成された有機無機複合膜からなる所定表面形状を有する物品において、前記有機無機複合膜が、下記式(3)で表される金属酸化物、



ここで、 M^p はSi, Ti, Zr, Ge, Al, SnまたはSbでありそしてpは M^p がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合には2であり、 M^p がAlまたはSbである場合には3/2である、および下記式

10 (4)で表される金属化合物、



ここで、 R^q はアリール基、置換アリール基またはベンジル基を表しそして M^q はSi, Ti, Zr, Ge, Al, SnまたはSbでありそしてqは M^q がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合には3/2であり、 M^q がAlまたはSbである場合には2である、ただし、式(3)の M^p および式(4)の M^q の少なくとも一方はTi, Zr, Ge, Al, SnまたはSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の特定期金属原子からなりそして上記特定期金属原子は前記 M^p および M^q の合計総数の少なくとも10%の個数を占めるものとする、を含有する所定表面形状を有する物品。

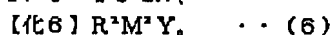
【請求項7】 前記式(4)中の R^q はフェニル基またはベンジル基である請求項6記載の所定表面形状を有する物品。

【請求項8】 前記有機無機複合膜が0.5~10 μm の厚みで形成されそして前記膜が前記式(3)で表される金属酸化物 5~50モル%および前記式(4)中 M^q がSiである金属化合物 50~95モル%を含有する請求項6または7記載の所定表面形状を有する物品。

【請求項9】 (A)下記式(5)で表される金属化合物、その加水分解物およびその加水分解縮重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の合計 1モル部、



ここで M^n はSi, Ti, Zr, Ge, Al, SnまたはSbであり、Xはアルコキシ基またはハロゲン原子でありそしてmは M^n がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合は4であり、 M^n がAlまたはSbである場合は3である、(B)下記式(6)で表される金属化合物、その加水分解物およびその加水分解縮重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の合計 1.0~1.9モル、



ここで R^n はアリール基、置換アリール基またはベンジル基であり、 M^n はSi, Ti, Zr, AlまたはGeであり、Yはアルコキシ基またはハロゲン原子でありそしてnは M^n がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合は4であり、 M^n がAlまたはSbである場合は3である、(C)アルコール (A)成分および

50

3

(B)成分の合計の0.3~3倍のモル部、(D)酸触媒 (A)成分および(B)成分の合計の0.00001~0.1倍のモル部、および(E)水 (A)成分および(B)成分の合計の2~20倍のモル部、を含有しており、ここにおいて、 M^1 および M^2 の少なくとも一方はTi, Zr, Ge, Al, SnまたはSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の特定金属原子からなり、そして上記特定金属原子は前記 M^1 および M^2 の合計の少なくとも10原子%を占めることを特徴とする所定表面形状を有する物品を製造するための膜形成用調組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機有機複合体膜を被覆した所定表面形状を有する物品、特にマイクロレンズアレイや光導波路などの微小光学素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、微細凹凸付き基板としてゾルゲル法を用いてテトラエトキシシランとポリエチレングリコールを含む溶液をガラス基板上に塗布し、型を押し当てて凹凸パターンを転写した微細凹凸付き基板が、特開昭62-225273号公報に報告されている。また、メチルトリエトキシシランとテトラエトキシシランのオルガノアルコキシシランを含む溶液をガラス基板上に塗布し、型を押し当てて凹凸パターンを転写した微細凹凸付き基板が、特開平8-114934号公報に報告されている。さらにジメチルアルコキシシランおよびフェニルトリアルコキシシランの加水分解-重縮合体からなる複合体に、型を押し当てて凹凸パターンを転写した微細凹凸付き基板が、特開平11-314927号公報に報告されている。

【0003】しかしながら、テトラエトキシシランとポリエチレングリコールを含む溶液を用いて作製した微細凹凸付き基板は、350℃程度の焼成により膜が完全に無機非晶質になるという特徴を有するものの、焼成によって膜が収縮し、型の成形表面の反転形状を完全に転写できず、また膜厚を1μm以上にすると、膜の収縮応力によってクラックが発生するという問題点があった。また、メチルトリエトキシシランとテトラエトキシシランのオルガノアルコキシシランを含む溶液を用いて作製した微細凹凸付き基板は、低収縮率のため、型の完全転写や厚膜化が可能になるなどの優れた特徴を有するものの、膜の屈折率を制御することは困難であった。さらにジメチルアルコキシシランおよびフェニルトリアルコキシシランの加水分解-重縮合体からなる複合体に型を押し当てて凹凸パターンを転写した微細凹凸付き基板は、耐熱性は優れており厚膜パターンの成型が容易にできるが、屈折率や膜硬度が低いなどの問題点があった。

【0004】

(3)

特開2002-338304

4

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来得られなかった高い屈折率を有し、しかもすぐれた耐熱性、高い膜硬度、およびすぐれた転写性を有するゲル化膜が基材表面に被覆された、所定表面形状を有する物品、例えば、平板マイクロレンズアレイを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、ゾルゲル材料を基材と成型型との間に密着させて膜状に配置し、ついで加熱して前記成型型の成形表面形状を反転させた形状の表面を有するゲル化膜で基材表面が被覆されている、所定表面形状を有する物品の製造方法において、前記ゾルゲル材料が、(A) 下記式(1)で表される金属化合物、その加水分解物およびその加水分解縮重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物、

【化7】 $M^1X_m \cdots (1)$

ここで M^1 はケイ素(Si)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ゲルマニウム(Ge)、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)またはアンチモン(Sb)、Xはアルコキシ基またはハロゲン原子でありそしてmは M^1 がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合は4であり、 M^1 がAlまたはSbである場合は3である、および(B) 下記式(2)で表される金属化合物、その加水分解物およびその加水分解縮重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物、

【化8】 $R^1M^nY_n \cdots (2)$

ここで R^1 はアリール基、置換アリール基またはベンジル基であり、 M^2 はSi, Ti, Zr, Al, Ge, SnまたはSbであり、Yはアルコキシ基またはハロゲン原子でありそしてnは M^2 がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合は3であり、 M^2 がAlまたはSbである場合は2である、を含有しており、ここにおいて、 M^1 および M^2 の少なくとも一方はTi, Zr, Al, Ge, SnおよびSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の特定金属原子からなり、そして前記ゾルゲル材料中の上記特定金属原子は前記ゾルゲル材料中の M^1 および M^2 の合計の少なくとも10原子%を占めることを特徴とする所定表面形状を有する物品の製造方法である。

【0006】また本発明は、基材およびその表面上に形成された有機無機複合膜からなる所定表面形状を有する物品において、前記有機無機複合膜が、下記式(3)で表される金属酸化合物、および下記式(4)で表される金属化合物を含有する所定表面形状を有する物品である。

【化9】 $M^1O_p \cdots (3)$

ここで、 M^1 はSi, Ti, Zr, Ge, Al, SnまたはSbでありそしてpは M^1 がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合には2であり、 M^1 がAlまたはSbである場合には3/2である。

【化10】 $R^1M^1O_p \cdots (4)$

5

ここで、R'はアリール基、置換アリール基、またはベンジル基を表し、M'はSi, Ti, Zr, Ge, Al, SnまたはSbでありそしてqはM'がSi, Ti, Zr, GeまたはSnである場合には3/2であり、M'がAlまたはSbである場合には2である。ただし、式(3)のM'および式(4)のM'の少なくとも一方はTi, Zr, Ge, Al, SnまたはSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の特定金属原子からなり、そして上記特定金属原子は前記M'およびM'の金属原子総数の少なくとも10%の個数を占める。

【0007】本発明において、ゾルゲル材料は、上記式(1)で表される金属化合物、その加水分解物、およびその加水分解縮重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(以下(A)成分)および上記式(2)で表される金属化合物、その加水分解物、およびその加水分解縮重合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物(以下(B)成分という)の両者を含有し、そして、上記式(1)中のM'および上記式(2)中のM'の少なくとも一方はTi, Zr, Al, Ge, SnおよびSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の特定金属原子からなり、そして前記ゾルゲル材料中の上記特定金属原子は前記ゾルゲル材料中の全金属原子の少なくとも10原子%、より好ましく少なくとも20原子%を占める。それにより、膜硬度が高くかつ転写性が優れた膜が得られる。もし、前記特定金属原子の含有量が前記ゾルゲル材料中の全金属原子の10原子%未満である場合には膜硬度が低くなり膜の転写性も劣ったものとなる。

【0008】上記式(1)において、M'は金属原子であり、Xはアルコキシ基またはハロゲン原子である。M'の金属原子は、Si, Ti, Zr, Ge, Al, SnまたはSbであり好ましくはTi, Zr, Ge, Al, SnまたはSbである。Xのハロゲン原子としては例えばフッ素、塩素、臭素を挙げることができる。Xとして特に炭素数が1~3のアルコキシ基が好ましい。

【0009】(A)成分としては、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、チタンエトキシド、チタンメトキシド、チタンn-プロポキシド、チタンn-ノニルオキシド、チタンイソステアリルイソプロポキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムメトキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウム2-メチル-2-ブトキシド、アルミニウム(III) s-ブトキシド、アルミニウム(III) t-ブトキシド、アルミニウム(III) エトキシド、アルミニウム(III) s-イソプロポキシド、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラエトキシ錫、テトラメトキシ錫、テトライソプロポキシ錫、テトラブトキシ錫、アンチモン(III) n-ブトキシド、アンチモン(III) メトキシド、アンチモン(II

(4)

特開2002-338304

6

I) エトキシド、アンチモン(III) s-イソプロポキシドなどが挙げられる。これらの中で、テトラブトキシシラン、テトラブトキシシラン、トリブトキシアルミニウム(III)、テトラブトキシシラン、テトラブトキシ錫およびテトラブトキシアンチモンが好適に用いられる。これら以外にその加水分解物であっても良く、また縮合度が2~10のその縮合体であってもよい。上記の縮合体を使用するときは、(A)成分の含有量としては、単量体に換算した値を用いることとする。

10

【0010】上記式(2)で表される金属化合物((B)成分)において、R'のアリール基としては、炭素数6~13のアリール基例えばフェニル、ビフェニル、ナフチルなどが好ましい。またアリール基の置換基としては、例えば炭素数1~3のアルキル基あるいはハロゲン原子を好ましいものとして挙げることができる。このような置換基で置換されたアリール基としては例えば、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基等を好ましいものとして挙げることができる。また、Yのアルコキシ基およびハロゲン原子としては、式(1)のXについて例示したものと同じものを挙げることもできる。

20

【0011】(B)成分としては、例えば、R'がアリール基または置換アリール基の場合、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシランが挙げられ、R'がベンジル基の場合、ベンジルトリ-n-ブトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン等のオルガノトリアルコキシシランを挙げることができる。これら以外にその加水分解物であってもよく、また縮合体好ましくは縮合度が2~10のその縮合体であってもよい。上記の縮合体を使用するときは、(B)成分の含有量としては、単量体に換算した値を用いることとする。更に(B)成分として、フェニルトリエトキシシランおよび置換フェニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

30

【0012】ゾルゲル材料の原料は、前記(A)成分および前記(B)成分の合計に対して、(A)成分を5~50モル%、(B)成分を50~95モル%含有することが好ましい。より好ましくは、(A)成分を20~50モル%、(B)成分を50~80モル%含有する。この配合により、得られる膜に柔軟性が付与されるので、10μm以上の厚みを有する膜は、200℃程度の最終加熱時または最終加熱後の冷却時にでもクラックを生じにくくなり、しかも高い膜硬度が得られる。

【0013】本発明におけるゾルゲル材料の原料としては、上記(A)成分および(B)成分の他に、必要に応じて加水分解に必要な水と触媒および粘性を制御するための溶媒を加えることが好ましい。上記の水および触媒は、(A)成分および(B)成分として、加水分解物ま

50

7

たは加水分解縮重合物が用いられる場合には必ずしも必要ではない。また上記(A)成分または(B)成分がTl, Zr, Ge, Al, SnまたはSbを含有する場合には、安定化のためにキレート化剤を添加してもよい。

【0014】触媒としては酸触媒が好ましく用いられ、酸触媒には、蟻酸、酢酸、テトラフロロ酢酸、プロピオン酸、しょう酸、塩酸、硝酸、硫酸のうち少なくとも一つの酸触媒を水溶液の形で用いることが好ましい。添加する酸触媒の量は、酸の種類およびプロトン酸としての強さ(弱酸、強酸)によって異なるが、少なすぎると加水分解・脱水縮合反応の進行が遅くなり、多すぎると縮合反応が進みすぎて分子量が大きくなりすぎ、沈殿物や塗布液のゲル化を生じやすくなるので好ましくない。これらの酸触媒の中で、弱酸である有機酸が好ましく用いられる。有機酸の中で、特に蟻酸が、分子量が小さく蒸発しやすいので好ましく用いられる。添加する酸触媒の量は、例えば、酸触媒として蟻酸を用いる場合には、モル比で表して、(A)および(B)成分の合計を1モルとした場合、0.5ミリモル〜5ミリモルが好ましく、より好ましくは0.7ミリモル〜2ミリモルである。

【0015】また、水は加水分解に必要な化学量論比以上加えることが好ましい。水の添加量が化学量論比より少ないとゲル化のための熱処理時に未反応のシラン化合物(A)および(B)が揮発しやすくなるからである。通常、水の添加量は、触媒水溶液の水も含めて、必要な化学量論比の1.1〜30倍であり、モル比で表して、(A)および(B)成分の合計に対して2〜20倍が好ましく、より好ましくは2〜5倍である。なお、本発明の所定表面形状を有する物品、例えば光学素子が各種メモリーその他の電子回路に近接して用いられる場合には、光学素子中に塩素が含有しているとこれら電子回路の寿命を低下させるおそれがあるので、上記酸触媒として塩素を含まないものを使用することが好ましい。

【0016】希釈溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコールもしくはエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルなどのアルコール類；n-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタンのような各種の脂肪族系ないしは脂環族系の炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの各種の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの各種のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの各種のケトン類；ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルのような各種のエーテル類；クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素、テトラク

(5)

特開2002-338304

8

ロロエタンのような、各種の塩素化炭化水素類；N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレンカーボネートのような、非プロトン性極性溶剤等が挙げられる。

【0017】キレート化剤として、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチルの様なβ-ケトエステル化合物を使用しても良い。

【0018】本発明におけるゾルゲル材料の好ましい組成の例として次のものが挙げられる。(A)上記式

(1)で表される化合物の合計 1モル部、(B)下記式(2)で表される化合物の合計 1.0〜19モル部、(C)アルコール (A)成分および(B)成分の合計の0.3〜3倍のモル部、(D)酸触媒 (A)成分および(B)成分の合計の0.00001〜0.1倍のモル部、(E)水 (A)成分および(B)成分の合計の2〜20倍のモル部、ただし式(1)中のM'および式(2)中のM'の少なくとも一方はTl, Zr, Ge, Al, SnまたはSbからなる群より選ばれる少なくとも1種の特定金属原子からなり、そして上記特定金属原子は前記M'およびM'の合計の少なくとも10原子%を占めるものとする。

【0019】本発明において、ゾルゲル材料の原料である、(A)成分、(B)成分、アルコール溶媒、水および触媒からなる溶液を、例えば室温で、10〜120分間、攪拌しながら保持して各成分を加水分解させてゾルゲル材料が調製される。

【0020】上記の溶液塗布法としては、例えば、キャスト法、ディッピング法、スピンコート法、スプレー法、印刷法、フローコート法、ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段が適宜採用することができる。膜厚は、ディッピング法における引き上げ速度やスピンコート法における基板回転速度などを変化させることと塗布溶液の濃度を変えることにより制御することができる。

【0021】上述したゾルゲル材料を基材と成型型との間に密着させて膜状に配置し、加熱して、前記成型型の成形表面形状を反転させた形状の表面を有するゲル膜が被覆された物品、例えば光学素子を成形するプロセスとしては、代表的に下記2つの方法を挙げることができる。

【0022】第1の方法(以下型注ぎ法という)は成型型にゾルゲル材料の液を注ぎ加熱し、そして加熱されたゾルゲル材料に物品基材を接触させてさらに加熱することにより基材と成型膜を接合し、成型後に最終加熱する方法である。すなわち微小な凹凸形状からなる成型表面を有する成型型を水平に保ち、粘度が10³ポアズ以下の液状のゾルゲル材料をその成型型の成形表面上に注いでゾルゲル材料が成型型の凹みを埋め尽くすように滴たす。なお、注ぐ代わりに、その成型型をゾルゲル材料の浴に浸漬したり、刷毛でゾルゲル材料の液をその成型型表面に塗布する等の方法でもよい。その状態で、成型型

9

の成形表面上に滴たされたゾルゲル材料の粘度が $10^4 \sim 10^5$ ポアズになるまで、室温 $\sim 180^\circ\text{C}$ で20 \sim 120分間保持して、脱水・重縮合反応を進ませる。

【0023】ついで基材を成形型の上に密着するように接触させて、ゾルゲル材料を基材表面に、その間に空隙を生じないように接触させ、その状態でさらに室温 $\sim 180^\circ\text{C}$ で10 \sim 120分間保持して、ゾルゲル材料の脱水・重縮合反応をほぼ完了させてゲル化させる。つぎに、成形型を引き剥がして離型することにより、成形型の成形表面の凹凸形状を反転させた凹凸形状を表面に有する、柔らかいゲル化膜であるポリシロキサンのようなポリ金属酸素化合物の膜が基材の表面に接合された状態で形成される。あまり早期に前記離型を行うと、ポリ金属酸素化合物膜が柔らか過ぎて自重でその表面の凹凸形状が変形してしまうので、この変形が生じなくなるまで上記加熱をおこなう。

【0024】ついでこれを最終的に50 \sim 350 $^\circ\text{C}$ で10 \sim 150分間加熱することにより、ポリ金属酸素化合物膜（例えばポリシロキサン膜）の残留金属ヒドロキシ基（例えば残留シラノール基）を重縮合させるとともに、重縮合で発生した水分を気化させて、膜は厚み方向にわずかに体積収縮して緻密な膜となる。このようにして成形型の成形表面形状を反転させた形状の表面を有する膜が被覆された光学素子その他の物品が得られる。

【0025】第2の成形方法（以下、基材注ぎ法という）はゾルゲル材料の液を基板表面に直接に注ぎ加熱してその液膜が可塑性を持った時（液の粘度が $10^4 \sim 10^5$ ポアズになったとき）に成形型を基板表面の膜に押し当て、そのままの状態で加熱し、転写成形後、成形型を離型し、最終加熱を実施する方法である。すなわち、基材の被覆すべき表面を水平に保ち、粘度が 10^5 ポアズ以下の液状のゾルゲル材料をその基材の上に注いで所定の厚みになるようにゾルゲル材料を基材上に膜状に広げる。その状態で、注がれたゾルゲル材料の粘度が $10^4 \sim 10^5$ ポアズになるまで、常圧または減圧下で、室温 $\sim 180^\circ\text{C}$ で5 \sim 120分間保持して、脱水・重縮合反応を進ませる。ついで微小な凹凸形状を有する成形型を基板表面上のゾルゲル膜の上に押し当てて圧力0.5 \sim 120 kg/cm²、常温 \sim 350 $^\circ\text{C}$ で80秒 \sim 80分間保持して、ゾルゲル材料の脱水・重縮合反応をほぼ完了させてゲル化させる。そして成形型を引き剥がすことにより、成形型の凹凸形状を反転させた凹凸形状を表面に有するゲル化膜であるポリ金属酸素化合物膜が基材の表面に接合された状態で形成される。必要に応じてさらにこれを例えば50 \sim 350 $^\circ\text{C}$ で10 \sim 150分間最終加熱することにより、ポリ金属酸素化合物膜の残留シラノール基を重縮合させるとともに、この重縮合で発生した水分を気化させて、膜は厚み方向にわずかに体積収縮して緻密な膜となる。このようにして成形型の成形表面形状を反転させた形状の表面を有する膜が被覆され

(6)

特開2002-338304

10

た、マイクロレンズ、回折格子、光導波路、プリズムなどの光学素子その他の物品が得られる。

【0026】上記成形型は例えば表面が平坦なガラス基板の表面を精密にエッチングして、目的とする形状、例えば凹型を形成する。これを種型として、無電解および電解めっき法で凸型の金属母型を作製できる。また上記凹型を母型として、上記めっき法で凸型の金属種型を作製し、さらにこの種型に上記めっき法で、凹型の金属母型を作製できる。これら凸型または凹型の母型を、成形型として用いることができる。なお上記のめっき法ではニッケル、クロム等の金属が好ましく用いられる。また上記の方法で作製した種型を用いて、紫外線硬化性樹脂で2P成型法により樹脂製母型を作製し、これを成形型として用いることもできる。

【0027】本発明の所定表面形状を有する物品、微細凹凸付き基板は、任意の微細凹凸形状を、任意の基板上に形成することができる。平板マイクロレンズアレイとして使用する場合は、ガラスを基板材料として選択することが好ましい。ガラス基板として、例えば石英ガラス、ソーダライムガラス、アルカリアミノシリケートガラス、アルカリボロシリケートガラス、多成分系無アルカリガラス、低膨張結晶化ガラス等が挙げられる。また、効率よく集光するために、微細凹凸形状は、球面もしくは非球面形状のレンズを配列させた微細凹凸付き基板とすることが好ましい。

【0028】この膜を構成するオルガノポリシロキサンのような有機ポリ金属酸素化合物は、上記式(3)で表される金属酸化物を好ましくは5 \sim 50モル%、より好ましくは20 \sim 40モル%含有し、上記式(4)で表される金属化合物、特にアリアルシロキサン、置換アリアルシロキサンまたはベンジルシロキサンを好ましくは50 \sim 95モル%、より好ましくは60 \sim 80モル%含有する。また、この膜を構成する有機ポリ金属酸素化合物は、金属酸化物を好ましくは10 \sim 50重量%、より好ましくは15 \sim 40重量%、アリアルシロキサン（または置換アリアルシロキサン）、或いはベンジルシロキサンを好ましくは39 \sim 58重量%、より好ましくは44 \sim 53重量%それぞれ含有している。この有機ポリ金属酸素化合物の膜の、凸部頂点から基板までの厚み（膜厚）は、クラックを生じない範囲で任意に設定でき、例えば0.5 \sim 10 μm の厚みとすることができる。

【0029】本発明の上記(A)成分および(B)成分の両者を含有する有機無機複合膜である微細凹凸付き膜は、焼成による収縮率と発生する膜応力が小さいことにより、型の完全転写と、数十 μm オーダーの深さを持つ厚膜パターンニングが可能になっている。さらに、上記(A)成分と上記(B)成分の比率を制御することで、膜のクラック発生の防止および膜の硬度向上を可能にしている。膜の熱処理温度を高くすれば、膜は緻密になって膜の硬度は高くなるものの、膜にクラックが入りやすくなる。熱

11

処理が100℃、30分の場合には、膜厚が10μm以下で、金属酸化物（例えばTiO₂）含有量が10～50モル%〔アリアル金属酸素化合物、置換アリアル金属酸素化合物、またはベンジル金属酸素化合物の含有量が50～90モル%〕であればクラックの発生は生じない。そして熱処理が200℃、30分の場合には、膜厚が1～5μmで、金属酸化物含有量が20～50モル%〔アリアル金属酸素化合物（または置換アリアル金属酸素化合物）、或いはベンジル金属酸素化合物〕含有量が50～80モル%〕であればクラックの発生は生じない。また熱処理が300℃、30分の場合には、膜厚が4μm以下で、金属酸化物含有量が20～40モル%〔アリアル金属酸素化合物（または置換アリアル金属酸素化合物）、或いはベンジル金属酸素化合物含有量が8～80モル%〕であればクラックの発生は生じない。またこの熱処理、またはその前に行う乾燥処理は相対湿度が40%以下、より好ましくは25%以下の雰囲気内でおこなうことが、膜の不透明化を防止するために好ましい。この膜の不透明化は膜から溶媒、水が蒸発する際に、膜中に気泡として残るために生じると考えられる。また上記式(3)、(4)中の金属酸化物のうちTi、Zr、Al、GeはSiに比べ屈折率が高くこの金属元素の割合を調節することにより膜の屈折率を所望の高い値例えば1.50～1.70にすることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】〔塗布溶液1〕フェニルトリエトキシシラン19.23gおよびエタノール2.41gを秤量し、これらを混合して5分間攪拌後、1.44重量%の希塩酸7.21gをこれに添加して室温で大気中で約30分間攪拌することにより均一な溶液とした。さらに、チタンブトキシド6.81g、エチルアセチルアセトン3.90gおよびエタノール2.41gの混合液を上記溶液に加え30分攪拌した。この液中で、フェニルトリエトキシシラン/チタンブトキシドのモル比（言い換えればケイ素原子数/チタニウム原子数）は、80/20となっている。これを室温、大気中でさらに1時間攪拌し、ついでオープンにて80℃で12時間加熱することによりフェニルトリエトキシシランとチタンブトキシドの共加水分解反応および重縮合反応を行った。得られた共加水分解-重縮合物を含む溶液を塗布溶液1とした。

【0031】〔塗布溶液2〕フェニルトリエトキシシラン19.23gおよびエタノール2.41gを秤量し、これらを混合して5分間攪拌後、1.44重量%の希塩酸7.21gをこれに添加して室温で大気中で約30分間攪拌することにより均一な溶液とした。さらに、ジルコニウム n-ブトキシド7.67g、エチルアセチルアセトン3.90gおよびエタノール2.41gの混合液を上記溶液に加え30分攪拌した。この液中で、フェニルトリエトキシシラン/ジルコニウム n-ブトキシドのモル比

(7)

特開2002-338304

12

は、80/20となっている。これを室温、大気中でさらに1時間攪拌し、ついでオープンにて80℃で12時間加熱することによりフェニルトリエトキシシランとジルコニウム n-ブトキシドの共加水分解反応および重縮合反応を行った。得られた共加水分解-重縮合物を含む溶液を塗布溶液2とした。

【0032】〔塗布溶液3〕ベンジルトリクロロゲルマン21.77gおよびエタノール2.41gを秤量し、これらを混合して5分間攪拌後、1.44重量%の希塩酸7.21gをこれに添加して室温で大気中で約30分間攪拌することにより均一な溶液とした。さらに、ゲルマニウムテトラクロライド4.29gおよびエタノール2.41gの混合液を上記溶液に加え30分攪拌した。この液中で、ベンジルトリクロロゲルマン/ゲルマニウムテトラクロライドのモル比は、80/20となっている。室温大気中でさらに1時間攪拌し、ついでオープンにて80℃で12時間加熱することによりベンジルトリクロロゲルマンとゲルマニウムテトラクロライドの共加水分解反応および重縮合反応を行った。得られた共加水分解-重縮合物を含む溶液を塗布溶液3とした。

【0033】〔塗布溶液4〕フェニルトリクロロスズ24.17gおよびエタノール2.41gを秤量し、これらを混合して5分間攪拌後、1.44重量%の希塩酸7.21gをこれに添加して室温で大気中で約30分間攪拌することにより均一な溶液とした。さらに、テトラエトキシシラン4.17gおよびエタノール2.41gの混合液を上記溶液に加え30分攪拌した。この液中で、フェニルトリクロロスズ/テトラエトキシシランのモル比は、80/20となっている。室温大気中でさらに1時間攪拌し、ついでオープンにて80℃で12時間加熱することによりフェニルトリクロロスズとテトラエトキシシランの共加水分解反応および重縮合反応を行った。得られた共加水分解-重縮合物を含む溶液を塗布溶液4とした。

【0034】〔実施例1〕この塗布溶液1を厚み1.1mmで10cm角のソーダライム珪酸塩ガラスの基板（線膨張率：1.0×10⁻¹/℃）上にディップコート法により塗布した。真空プレス装置内でこの塗布基板を減圧した状態で約1時間保持して溶媒を蒸発させた。表面に深さ3.5μm、曲率半径128μmの半球凹部が多数、ピッチ80μmで正方配列した厚さ1mmの離型膜付石英ガラス製型を、ガラス基板上の塗布膜に、10⁻¹Torrの減圧下で接合し、30kg/cm²で加圧した。つぎに、相対湿度が15%の雰囲気下で80℃で10時間加熱処理を行った後、石英ガラス製型を剥がした。

【0035】ガラス基板上のフェニルトリエトキシシランとチタンブトキシドの共加水分解-重縮合物からなる塗布膜は、前記離型した後は、前記共加水分解および重縮合反応がさらに進行することにより硬化してフェニ

13

ル基を含有するケイ素酸化物-チタン酸化物からなる透明な非晶質膜となってガラス基板に被覆されていた。膜の最も厚みが小さい領域の厚みが約1 μm 、半球頂上からの最大膜厚が4.5 μm であり、表面にレンズパターンが精密に配列していた。また、膜収縮による転写パターンの劣化や膜のクラックや剥離は認められなかった。得られた透明非晶質膜の各レンズの焦点距離は2.01 mmであり、光学的性質を分光光度計を用いて評価した結果、可視域で完全に透明で、屈折率がおよそ1.84であった。そしてZygo干渉計を用いて測定したところ、入射角0度での球面収差は0.045であり入射角5度での球面収差は0.060であって、コマ収差は小さかった。透明非晶質厚膜を、島津微小硬度計を用いて測定したところ、膜の微小硬度は23であることが明らかになった。膜の表面に手の爪を強く押し付けると、全く凹みは生じなかった。また300°Cで2時間保持する耐熱試験を行った後、室温に戻して、亀裂（クラック）の発生の有無を観察して耐熱性を評価した。その結果、膜に亀裂や剥離は生じず、各レンズの焦点距離は耐熱試験前と変わらなかった。これらの結果を表1および表2に示した。

【0036】【比較例1】メチルトリエトキシシラン7.13 g、テトラエトキシシラン2.08 g、エタノール9.21 gを秤量し、室温大気中で攪拌することにより均一な溶液とした。ここで、メチルトリエトキシシラン/テトラエトキシシランのモル比は80/20となっている。これに、0.1重量%の蟻酸3.60 gをゆっくりと添加して室温大気中でさらに2時間攪拌することによりメチルトリエトキシシランとテトラエトキシシランの共加水分解を行った。これをさらにオープンにて80°Cで12時間加熱し、得られたメチルトリエトキシシランとテトラエトキシシランの共加水分解-重縮合物を含む溶液を塗布溶液とした。

【0037】この塗布溶液を実施例1と同様の条件で、表面に深さ11.7 μm 、曲率半径113 μm の半球凹部が多数、ピッチ80 μm で正方配列した厚さ1 mmの離型膜付石英ガラス製型上に成膜、硬化させた後、プレスを行ったところメチルトリエトキシシランとテトラエトキシシランの共加水分解-重縮合物からなる無機有機複合厚膜は、硬化してメチル基含有ケイ素酸化物からなる透明非晶質膜となっていた。

【0038】【比較例2】ジメチルジエトキシシラン11.1 g、フェニルトリエトキシシラン12.2 g、エタノール5.8 gを秤量し、室温大気中で攪拌することにより均一な溶液とした。ここで、フェニルトリエトキシシラン/ジメチルジエトキシシランのモル比は、40/80となっている。これに、0.1重量%の蟻酸15.8 gをゆっくりと添加して室温大気中でさらに2時間攪拌することによりジメチルジエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの共加水分解を行った。これを

(8)

特開2002-338304

14

さらにオープンにて80°Cで12時間加熱し、得られたジメチルジエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの共加水分解-重縮合物を含む溶液を塗布溶液とした。

【0039】この塗布溶液を実施例1と同様の条件で、表面に深さ4.2 μm 、曲率半径104 μm の半球凹部が多数、ピッチ80 μm で正方配列した厚さ1 mmの離型膜付石英ガラス製型上に成膜、硬化させた後、プレスを行ったところジメチルジエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの共加水分解-重縮合物からなる無機有機複合厚膜は、硬化してメチル基含有ケイ素酸化物からなる透明非晶質膜となっていた。

【0040】【比較例3】テトラエトキシシラン4.17 g、フェニルトリエトキシシラン18.23 g、エタノール5.8 gを秤量し、室温大気中で攪拌することにより均一な溶液とした。ここで、フェニルトリエトキシシラン/テトラエトキシシランのモル比は、80/20となっている。これに、0.1重量%の蟻酸15.8 gをゆっくりと添加して室温大気中でさらに2時間攪拌することによりテトラエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの共加水分解を行った。これをさらにオープンにて80°Cで12時間加熱し、得られたテトラエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの共加水分解-重縮合物を含む溶液を塗布溶液とした。

【0041】この塗布溶液を実施例1と同様の条件で、比較例2で用いたのと同じ離型膜付石英ガラス製型上に成膜、硬化させた後、プレスを行ったところジメチルジエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの共加水分解-重縮合物からなる無機有機複合厚膜は、硬化してフェニル基含有ケイ素酸化物からなる透明非晶質膜となっていた。

【0042】上記比較例1〜3によって得られたそれぞれの膜の表面には、表面にレンズパターンが精密に配列していた。実施例1と同様に膜のレンズ焦点距離、可視域での透明性、屈折率、球面収差（入射角0度および5度）、コマ収差の大小、膜の微小硬度および手の爪を膜に強く押し付けたときの凹み発生の有無を測定し、その結果を表1および表2に示した。

【0043】【実施例2】前記塗布溶液2を用いて実施例1と同様の条件で、表面に深さ3.8 μm 、曲率半径121 μm の半球凹部が多数、ピッチ80 μm で正方配列した厚さ1 mmの離型膜付石英ガラス製型上に成膜、硬化させた後、プレスを行ったところフェニルトリエトキシシランとジルコニウムブトキシドの共加水分解-重縮合物からなる無機有機複合厚膜は、硬化してフェニル基含有ケイ素酸化物-ジルコニウム酸化物からなる透明非晶質厚膜となっていた。

【0044】【実施例3】前記塗布溶液3を用いて実施例1と同様の条件で、表面に深さ3.6 μm 、曲率半径126 μm の半球凹部が多数、ピッチ80 μm で正方配

15

列した厚さ1mmの離型膜付石英ガラス製型上に成膜、硬化させた後、プレスを行ったところとフェニルトリエトキシシランとアルミニウムブトキシドの共加水分解-重縮合物からなる無機有機複合厚膜は、硬化して透明非晶質厚膜となっていた。

【0045】〔実施例4〕前記塗布溶液3を用いて実施例1と同様の条件で、実施例2で用いたと同じ離型膜付石英ガラス製型上に成膜、硬化させた後、プレスを行ったところベンジルトリクロロゲルマンとゲルマニウムテトラクロライドの共加水分解-重縮合物からなる無機有機複合厚膜は、硬化してベンジル基含有ゲルマニウム酸化物からなる透明非晶質厚膜となっていた。

【0046】〔実施例5〕前記塗布溶液4を用いてを実施例1と同様の条件で、実施例2で用いたと同じ離型膜付石英ガラス製型上に成膜、硬化させた後、プレスを行*

(9)

特開2002-338304

16

＊ったところフェニルトリクロロスズとテトラエトキシシランの共加水分解-重縮合物からなる無機有機複合厚膜は、硬化してフェニル基を含有するケイ素酸化物-スズ酸化物からなる透明非晶質厚膜となっていた。

【0047】実施例2～5で得られた膜の表面には、表面にレンズパターンが精密に配列していた。実施例1と同様に膜のレンズ焦点距離、可視域での透明性、屈折率、球面収差（入射角0度および5度）、コマ収差の大小、膜の微小硬度および手の爪を膜に強く押し付けたときの凹み発生の有無、耐熱試験後の膜の亀裂（クラック）、剥離の発生の有無および耐熱試験前後のレンズ焦点距離の変化の有無を測定し、その結果を表1および表2に示した。

【0048】

【表1】

	レンズ焦点 距離(mm)	可視域 透明度	屈折率	球面収差 入射角		コマ収差
				0度	5度	
実施例1	2.01	完全に透明	1.64	0.045	0.050	小
比較例1	2.05	同上	1.45	0.045	0.120	大
比較例2	2.05	同上	1.52	0.045	0.120	大
比較例3	2.05	同上	1.50	0.047	0.120	大
実施例2	2.03	同上	1.56	0.045	0.060	やや大
実施例3	2.02	同上	1.62	0.045	0.047	小
実施例4	2.03	同上	1.56	0.045	0.060	やや大
実施例5	2.03	同上	1.56	0.045	0.060	やや大

【0049】

※30※【表2】

	微小硬度	爪押し付け による凹み の発生の有無	耐熱性	
			クラック、剥離 の発生の有無	焦点距離 の変化
実施例1	23	なし	なし	変わらず
比較例1	3	わずかに発生	なし	変わらず
比較例2	3	わずかに発生	なし	変わらず
比較例3	3	わずかに発生	なし	変わらず
実施例2	22	なし	なし	変わらず
実施例3	20	なし	なし	変わらず
実施例4	22	なし	なし	変わらず
実施例5	22	なし	なし	変わらず

【0050】

【発明の効果】本発明により製造される基材表面に被覆されたゲル化膜は、従来得られなかった高い屈折率、すぐれた耐熱性、高い膜硬度、およびすぐれた転写性を有する。例えば、平板マイクロレンズアレイの製造に適用し

た場合には、膜の屈折率を1.50～1.70まで高めることができるのでコマ収差の小さなレンズを有する平板マイクロレンズアレイのような光学素子を容易に製造することができる。

(10)

特開2002-338304

フロントページの続き

(72)発明者 志永 清治
大阪府堺市中百舌鳥町6丁目998-3
(72)発明者 松田 厚範
大阪府河内長野市緑ヶ丘中町12-5
(72)発明者 堀 雅宏
大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板
硝子株式会社内

(72)発明者 山本 博章
大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板
硝子株式会社内
(72)発明者 中村 浩一郎
大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板
硝子株式会社内
Fターム(参考) 4G059 AA11 AC01 AC30 FA01 FA05
FA28 FA29 FB06